



TITLE:

Theoretical Studies of Atomic and Molecular Systems by Electronic Stress Tensor Theory(Abstract_要旨)

AUTHOR(S):

Nozaki, Hiroo

CITATION:

Nozaki, Hiroo. Theoretical Studies of Atomic and Molecular Systems by Electronic Stress Tensor Theory. 京都大学, 2016, 博士(工学)

ISSUE DATE:

2016-03-23

URL:

<https://doi.org/10.14989/doctor.k19702>

RIGHT:

京都大学	博士（工学）	氏名	埜崎 寛雄
論文題目	Theoretical Studies of Atomic and Molecular Systems by Electronic Stress Tensor Theory (電子ストレステンソル理論に基づく原子分子系の理論的研究)		
<p>本論文は、周期表の第一・第二・第三周期の原子、Li および Na クラスターと炭化水素分子、Ge・Sb・Te 原子間に結合を持つ化合物、Ga クラスター、電気伝導状態にあるベンゼンジチオール、に対して電子ストレステンソル理論に基づく理論的研究を行ったものである。この理論の枠組みで定義される電子運動エネルギー密度・電子ストレステンソル密度・電子テンション密度といった場の量子論に基づく物理量を局所的な電子状態の評価に用いる手法の有用性を示したものである。</p> <p>第1章では、周期表の第一周期から第三周期にある単原子を計算対象として、それらの電子状態を電子運動エネルギー密度・電子ストレステンソル密度・電子テンション密度によって解析し、特徴を分析した。まず、この電子運動エネルギー密度は正定値ではなく負の値もとるように定義されている量であり、そのゼロ面(electronic interface, S)によって原子の表面やコア領域・価電子領域の良い定義を与えることが示された。各原子の S の形状はそれぞれの電子配置から予想される対称性と一致しており、S の大きさは周期表の同じ周期では原子番号とともに減少し、同じ族では原子番号とともに増加するという周期性が示された。中性原子の外側の S と実験値である共有結合半径は同じような周期性を示し、前者の方がやや大きい値を示したが、これは S が孤立した原子から計算された量であるのに対し、後者は化合物内での原子間距離をもとにしているからであると説明できる。同様に、外殻電子を取り去った陽イオンの S とイオン半径との間にも対応が見つかることが見出された。さらに、電子密度を電子運動エネルギー密度が正の領域で積分した量は各原子の電子数の 70-90%程度になることが見出され、外側の S を原子の表面とみなすことを支持している。また、陽イオンの S の大きさと原子の内側の S はほぼ同じ大きさであり、内側の S をコア領域の境界とみなすことを支持している。電子テンション密度については、これは電子ストレステンソル密度の発散で定義されるベクトル場であるが、どの原子でも原子核から放射状にベクトルが向くというパターンが見出された。これは電子テンション密度を用いた化学結合理論の基礎の数値的な検証を与えるものである。電子ストレステンソル密度については、その最大固有値と固有ベクトルを計算し、その正の領域とルイス電子対形成が対応していることが見出された。また、原子核付近の領域では最大固有値が負となり、原子核による安定化という解釈が検証された。</p> <p>第2章では、Li および Na クラスターと炭化水素分子の結合領域における電子ストレステンソル密度の三つの固有値の符号と縮退度が、共有結合性(正の最大固有値を持ち、縮退していない)と金属結合性(全て負の固有値で縮退している)の指標となりうる事を示した。まず Li クラスターを構成する Li 原子間においては、共有結合とされる H₂ 分子とはまったく異なる電子ストレステンソル密度の固有値・固有ベクトルが存在する事が見出された。共有結合とされる水素分子においては原子間に正の最大固有値が存在し、また互いを結びつけるような向きの固有ベクトルが見られるが、Li クラスターの結合では、原子間の固有値は液体の応力の固有値と同様に、全て負の値を有し互いに縮退する傾向にあった。固有値の縮退を定量的に評価する尺度として固有値の差分(差固有値)を用いる事を提案し、Li・Na クラスターと炭化水素分子それぞれの化学結合に対して ラグランジュ点と呼ばれる電子テンション密度が 0 となる点での固有値を計算し、その結果を報告した。この計算により、ラグランジュ点における固有値の縮退の傾向には炭化水素と Li・Na クラスターの間に明確な差があることが示された。これは、電子ストレステンソル密度の最大固有値の正負と差固有値が、化学結合の金属結合性と共有結合性を評価する際に有用な指標となりうる事を示す結果である。また、Li₂ に対し、原子核間距離が十分に長い場合、原子間には正の最大固有値が生じ、スピン</p>			

京都大学	博士（工学）	氏名	埜崎 寛雄
<p>ドル構造を有する事を報告した。</p> <p>第3章においては、第2章で得た知見、すなわちラグランジュ点での電子ストレステンソル密度の固有値によって化学結合を識別するという手法を、Al クラスターや Ge, Sb, Te という、一般的に半金属とされる原子からなる化学結合に適用し、これら分子・クラスターの化学結合が電子ストレステンソルの観点からどのように評価されるかを調べた。その結果これらの化学結合はアルカリ金属と炭化水素の中間的な結合として評価される事を報告した。さらに、ラグランジュ面と呼ばれる電子テンション密度のセパトリクスを探索するアルゴリズムを開発し、この面が分子内における原子の境界面を定義できる事を報告した。この研究は、電子ストレステンソル理論に基づく密度量によって分子における原子固有の領域を定義できる事を示すものである。また、電子ストレステンソル密度の三つの固有値の和からはエネルギー密度が定義されるが、ラグランジュ点でのエネルギー密度で定義される結合次数 b_{ϵ} を計算し、これが原子間の力の定数と強い正の相関を有している事を報告した。</p> <p>第4章では、Ge, Sb, Te に対し、結晶構造における電子状態を解析するために周期境界条件を課した計算を行った。この結果として、結晶構造においても、ラグランジュ点における電子ストレステンソル密度の固有値の値およびその縮退度という観点からは、Ge, Sb, Te は炭化水素とアルカリ金属クラスターの中間的であると評価される事を報告した。また、ラグランジュ面上でのエネルギー密度の積分による結合次数 $b_{\epsilon(s)}$ を新たに定義した。これは従来の、ラグランジュ点上でのエネルギー密度で定義される結合次数を拡張したもので、化学結合の空間的広がりを反映した結合次数である。$b_{\epsilon(s)}$ と b_{ϵ} は共に力の定数と強い正の相関を有しているが、$b_{\epsilon(s)}$ はより強い相関を持つことを見出した。一方で、化学結合の結合乖離エネルギーとの相関はいずれも強くない事を報告した。</p> <p>第5章では、B や Al といった原子を1つだけドープした Ga クラスター (Ga_{12}X, $\text{X}=\text{B}, \text{C}, \text{N}, \text{Al}, \text{Si}, \text{P}, \text{Ga}, \text{Ge}, \text{As}$) を計算の対象とし、これらの化学結合に対して電子ストレステンソル密度を用いた研究を行った。この結果により、Ga_{12}X の化学結合は、Ge, Sb, Te 原子同士の化学結合と同様に、炭化水素とアルカリ金属クラスターの中間的な傾向にある事が示された。この事は、Ga が一般的に半金属とされるという結果と合致する。また、Ga クラスターの S 上での領域化学ポテンシャルを計算し、その値が小さい（負で絶対値が大きい）場所で水素吸着が起こりやすいことが見出された。これは領域化学ポテンシャルの値が小さい領域が求電子性であることから理解される。</p> <p>最後に第6章では、非平衡定常状態にあるベンゼンジチオール分子を対象として、電子の伝導におけるドライビングフォースであるローレンツ力と電子テンション密度を局所的な密度力として研究されている。この結果として、理論的に予言されていたように、ローレンツ力密度と電子テンション密度は互いに拮抗する関係にある事が報告された。ローレンツ力に拮抗し定常な電流をもたらす項としては、古典力学において緩和項を用いて議論があり、量子論でもボルツマン方程式に則った形などで説明される。この章では、緩和項の考え方はミクロな世界には適用できないことを電流分布により示した。ボルツマン方程式を用いる方法は正しく取り扱うには複雑な微分積分方程式を解く必要があるため、複雑な系に対する計算は困難であることが知られている。対してこの章で報告された取り扱いである電子テンション密度は QED に由来しており理論的に正しい背景を有しているだけでなく、状態ベクトルを用いて容易に計算する事ができる点ため、従来の手法よりも取り扱いやすいという利点も有している。</p>			

(論文審査の結果の要旨)

本論文は、周期表の第一・第二・第三周期の原子, Li および Na クラスターと炭化水素分子, Ge・Sb・Te 原子間に結合を持つ化合物, Ga クラスター, 電気伝導状態にあるベンゼンジチオール, に対して電子ストレステンソル理論に基づく理論的研究を行ったものである。この理論の枠組みで定義される電子運動エネルギー密度・電子ストレステンソル密度・電子テンション密度といった場の量子論に基づく物理量を局所的な電子状態の評価に用いる手法の有用性を示したものであり、本研究で得られた主な成果は以下の通りである。

1. 周期表の第一周期から第三周期の各原子について電子運動エネルギー密度・電子ストレステンソル密度・電子テンション密度を計算した。電子運動エネルギー密度のゼロ面により原子の表面やコア領域・価電子領域の良い定義を与えることを示した。(第1章)

2. Li および Na クラスターと炭化水素分子の結合領域における電子ストレステンソル密度の三つの固有値の符号と縮退度が、共有結合性(正の最大固有値を持ち、縮退していない)と金属結合性(全て負の固有値で縮退している)の指標となりうる事を示した。次に、Ge・Sb・Te 原子間に結合を持つ化合物と Ga クラスターの固有値のパターンが、共有結合と金属結合のパターンの中間的なものであることを示し、それらの元素が従来半金属に分類されていることと合致することを見出した。(第2・3・4・5章)

3. 電子ストレステンソル密度の三つの固有値の和からエネルギー密度が定義されるが、結合領域におけるエネルギー密度を用いて定義される結合次数と、その結合の力の定数とが強い相関を持つことを見出した。(第3・4章)

4. ベンゼンジチオールを計算対象とし、非平衡定常状態である電気伝導状態においても電子テンション密度がローレンツ力と拮抗することを数値的に示した。電圧存在下における力の釣り合いの式を導出し、その釣り合いの式が局所的な誘電率密度と密接な関係を持つことを示した。そして、電流存在時の誘電率密度の計算について、非平衡グリーン関数法を用いた数値計算により電子テンション密度がローレンツ力と拮抗することを実証した。(第6章)

以上、本論文は様々な原子分子系に対して電子ストレステンソル理論に基づく密度量を用い、それらの電子状態を理論的に解析する手法の有用性を示したものである。この結果は学術上・実用上寄与するところが少なくない。よって、本論文は博士(工学)の学位論文として価値あるものと認める。また、平成28年2月22日、論文内容とそれに関連した事項について試問を行い、申請者が博士後期課程学位取得基準を満たしていることを確認し、合格と認めた。